

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319744

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C22C 23/02
B22D 17/00
B22D 21/04

(21)Application number : 2000-084033

(71)Applicant : GENERAL MOTORS CORP <GM>

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : POWELL BOB P
REZHETS VADIM
LUO AIHUA A
TIWARI BASANT L

(30)Priority

Priority number : 99 302529 Priority date : 30.04.1999 Priority country : US

(54) DIE-CASTING OF CREEP-RESISTANT MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a magnesium alloy which is successfully cast as a fluid in a metallic die or a mold to get a cast product having a creep-resistant characteristic and used at a comparatively high temperature.

SOLUTION: A series of die-castable and creep-resistant magnesium alloys are used for such a purpose of a high temperature structure as an automobile engine, a transmission gear casing, or the like. Such an alloy includes 3% and 6% aluminum, 1.7% and 3.3% calcium, and strontium up to 0.2%, and 0.35% manganese. This alloy has creep resistances against a tensile and a compression load 25% larger than those of AE42, which is a commercially available magnesium alloy containing aluminum and rare-earth elements, and an excellent corrosion-resistant characteristic compatible with AZ91D. The cost of this alloy is estimated to be lower than that of AZ91D, and shows an excellent castability in a metallic mold when it is used for a casting with a permanent casting mold and for die-casting.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319744

(P2000-319744A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 2 2 C 23/02

C 2 2 C 23/02

B 2 2 D 17/00

B 2 2 D 17/00

C

21/04

21/04

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-84033 (P2000-84033)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)

(31) 優先権主張番号 09/302529

(32) 優先日 平成11年4月30日 (1999. 4. 30)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590001407

ゼネラル・モーターズ・コーポレーション
GENERAL MOTORS CORP
ORATION

アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ
イト, ウェスト・グランド・ブルバード
3044

(72) 発明者 ボブ・ビー・パウエル

アメリカ合衆国ミシガン州48009, パーミ
ンガム, パーミンガム・ブルヴァード
1509

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐クリープマグネシウム合金のダイカスト

(57) 【要約】

【課題】 液体として金属ダイまたは鋳型内で成功裏に鋳造できるマグネシウム合金であって、比較的に高温の用途のための耐クリープ性を有する鋳物を提供できるマグネシウム合金を提供する。

【解決手段】 ダイカスト可能な耐クリープマグネシウム合金の系列を、自動車のエンジン及び変速装置ケース等の高温構造用途のために開発した。こうした合金は、3%と6%の間のアルミニウムと、1.7%と3.3%の間のカルシウムと、0.2%までのストロンチウムとを含む。これは、市販のアルミニウム希土類元素含有マグネシウム合金であるAE42よりも25%大きい耐引張クリープ性及び耐圧縮クリープ性と、AZ91Dと同程度に良好な耐食性を証明した。こうした合金はAZ91Dよりも低コストであると見積もられ、永久鋳型鋳造及びダイカストに使用すると、金属鋳型内で良好な鋳造性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属鑄型内で耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法であって、重量で3%~6%のアルミニウムと、1.7%~3.3%のカルシウムと、0%~0.2%のストロンチウムと、0.35%までのマンガンと、マグネシウムとから本質的になる溶融合金を用いて前記鑄型に充填することと、前記鑄型内で前記合金を凝固させることと、を含む前記方法。

【請求項2】 前記溶融合金は、重量で3%~6%のアルミニウムと、2%~3%のカルシウムと、0.05%~0.15%のストロンチウムと、マグネシウムとから本質的になる、請求項1に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する前記方法。

【請求項3】 前記鑄物は $(Mg, Al)_2Ca$ 相を含む、請求項2に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項4】 前記溶融合金は、重量で3%~6%のアルミニウムと、1.7%~3.3%のカルシウムと、0.01%~0.2%のストロンチウムと、0%~0.35%のケイ素と、0.35%未満のマンガンを、0.004%未満の鉄と、0.001%未満のニッケルと、0.08%未満の銅と、残余の、重要でない不純物を別にして、マグネシウムとを含む、請求項1に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項5】 前記合金は0.05%~0.15%のストロンチウムを含む、請求項4に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項6】 前記合金は $(Mg, Al)_2Ca$ 相を含む、請求項4に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項7】 耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法であって、溶融マグネシウム合金をダイキャビティ内に押し込むことと、該キャビティ内の前記合金を冷却して凝固させてそれを前記鑄物にすることと、そのような冷却及び凝固の最中に前記溶融合金に圧力をかけることと、を含み、前記合金は、重量で3%~6%のアルミニウムと、1.7%~3.3%のカルシウムと、0%~0.2%のストロンチウムと、0%~0.35%のケイ素と、0.1~0.35%のマンガンを、0.004%未満の鉄と、0.001%未満のニッケルと、0.08%未満の銅と、残余の、重要でない不純物を別にして、マグネシウムとを含む組成を有する、前記方法。

【請求項8】 前記合金は0.05%~0.15%のストロンチウムを含む、請求項7に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項9】 前記鑄物は $(Mg, Al)_2Ca$ 相を含む、請求項7に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物を製造する方法。

【請求項10】 溶融マグネシウム合金を金属ダイキャビティ内に押し込むことと、該キャビティ内の前記合金

を冷却して凝固させてそれを鑄物にすることと、そのような冷却及び凝固の最中に前記溶融合金に圧力をかけることと、によって製造される耐クリープマグネシウム合金圧力鑄物であって、前記合金は、重量で3%~6%のアルミニウムと、1.7%~3.3%のカルシウムと、0%~0.2%のストロンチウムと、0%~0.35%のケイ素と、0.35%未満のマンガンを、0.004%未満の鉄と、0.001%未満のニッケルと、0.08%未満の銅と、残余の、重要でない不純物を別にして、マグネシウムとを含む組成を有する、前記圧力鑄物。

【請求項11】 0.05~0.15%のストロンチウムを含む、請求項10に記載の耐クリープマグネシウム合金圧力鑄物。

【請求項12】 $(Mg, Al)_2Ca$ 相をさらに含む、請求項10に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物。

【請求項13】 溶融マグネシウム合金を金属鑄型キャビティ内に注ぐことと、該キャビティ内の前記合金を冷却して凝固させてそれを鑄物にすることと、によって製造される耐クリープマグネシウム合金圧力鑄物であって、前記合金は、重量で3%~6%のアルミニウムと、1.7%~3.3%のカルシウムと、0%~0.2%のストロンチウムと、0%~0.35%のケイ素と、0.35%未満のマンガンを、0.004%未満の鉄と、0.001%未満のニッケルと、0.08%未満の銅と、残余の、重要でない不純物を別にして、マグネシウムとを含む組成を有する、前記圧力鑄物。

【請求項14】 0.05~0.15%のストロンチウムを含む、請求項13に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物。

【請求項15】 $(Mg, Al)_2Ca$ 相を含む、請求項13に記載の耐クリープマグネシウム合金鑄物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐クリープマグネシウム合金のダイカストに関する。特に本発明は、液体として金属ダイまたは鑄型内で成功裏に鑄造できるマグネシウム合金であって、比較的に高温の用途のための耐クリープ性を有する鑄物を提供できるマグネシウム合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の重量を低減するためのマグネシウムの使用は、1990年代初頭以来年率約20%増加してきた。この増加の大部分は、内部構成要素の用途に関するものであり、現在のところ、製造中の唯一のマグネシウム製の動力伝達系列は非構造用であり、比較的低温用途である。Volkswagenは、マグネシウム合金AS41A及びAS21（それぞれMg-4%Al、1%Si及びMg-2%Al、1%Si）を1970年代に、

空冷エンジンブロックを鑄造するために使用した。こうした合金の使用は、エンジン動作温度が上昇し、マグネシウムのコストが増大した時に終了した。マグネシウムの利点を例えば現在のエンジン及び自動変速装置構成要素にまで拡大したいなら、幾つかの既存の課題を解決しなければならない。

【0003】マグネシウムの永久鑄型鑄造またはダイカスト合金を自動車の動力伝達系列構成要素に使用する際の4つの問題は、(1)クリープ(すなわち、応力下での連続したひずみ)、(2)コスト、(3)鑄造性及び(4)腐食である。例えば、現在自動車に使用されている市販のダイカストマグネシウム合金(AZ91Dはアルミニウム、亜鉛及びマンガンを含む; AM60及びAM50は両方ともアルミニウム及びマンガンを含む)は、ほぼ室温の用途に限定されており、というのはその機械的性質はより高温では低下し、動力伝達系列の動作温度でクリープ現象を起こしやすいからである。AE42は希土類元素含有マグネシウムダイカスト合金であり(Eはミッシュメタルを意味する)、自動変速装置の動作温度(150℃まで)にとって十分な耐クリープ性を有するが、エンジンの温度(150℃を超える)にとって十分ではない。

【0004】砂型鑄造または永久鑄型鑄造のために配合された数種類のマグネシウム合金は確かに良好な高温特性を提供し、航空宇宙産業及び原子炉において使用されている。こうした合金中に使用される特殊な元素(Ag、Y、Zr及び希土類元素)は高コストであるために、自動車における使用が妨げられている。

【0005】コストも、動力伝達系列構成要素用にマグネシウムを検討する際の主要な障壁となっている。しかしながら、マグネシウム合金とアルミニウムまたは鉄との間のコスト差は、同体積基準でコストを比較した場合には、予想した程大きくはない。ポンド当たり基準では、マグネシウムは鉄及びアルミニウムよりかなり高価である。しかしながら、金属の密度を考慮してコストを単位体積当たり基準に調整した場合には、コスト差ははるかに小さくなる。その上、時々計画されるマグネシウム合金のコストを使用すると、マグネシウムとアルミニウムとの間のポンド当たりの差は、アルミニウムと鉄との間よりさらに小さくなる。あいにく、希土類元素を含有するAE42は低温マグネシウム合金よりも高価であり、それ故高温強度(high-temperature strength)マグネシウム合金のコストは依然として問題のままである。

【0006】鑄造性は、現在の低温マグネシウム合金の利点となっている。こうした合金は流体であり、容易に流れ込んで薄い鑄型部分を充填する。非動力伝達系列用途の多くにおいて、Mgへの転換は、部品統合:多くのより単純な部品を組み立てるのではなく複雑な部品を鑄造する、によるコスト低減を可能にした。こうした低温マグネシウム合金の優れた鑄造性も、設計の柔軟性とよ

り薄い肉の使用とを増加させており、その両方は、耐クリープ合金が同じ良好な鑄造性を有する場合、動力伝達系列構成要素において有益である。あいにくAE42及びその他の提案されている耐クリープ合金は、AZ91D、AM60及びAM50と同程度に良好な鑄造性を有しない。例えば、事情が異なれば耐クリープ合金となったかもしれない幾つかのものは、金属ダイに溶結するかまたはくっつく(seize)傾向があり、その鑄物は割れを形成し、不合格にしなければならない。

【0007】マグネシウムの構成要素に関する第4の主要な懸念は、その腐食挙動である。これは、動力伝達系列構成要素は、道路条件と塩水噴霧にさらされるからである。腐食は低温合金においては解決されており、というのはその純度は注意深く制御されており、ガルバニック対(galvanic coupling)を防ぐための固定技術が確立しているからである。いかなる動力伝達系列用の合金も、この同じレベルの耐食性を有する必要がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、耐クリープ性、コスト、鑄造性及び耐食性は、内燃エンジンブロックまたはヘッドにまたは変速装置ケースに適したMg合金の主要な問題であると予想でき、使用される合金のために規定される要件は例えば以下の通りである:・クリープ強さ-150℃でAE42よりも20%大きい・コスト、鑄造性及び耐食性-AZ91Dと同等液体としてダイの中に押し込むかまたは永久鑄型の中に注ぎ、凝固させて、クリープ強度と耐食性とを提供する鑄物を生じることができるマグネシウム合金が依然として必要である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ダイカストまたは永久鑄型鑄造に適したMg-Al-Ca-X合金(従ってACX合金と呼ばれる)の系列を提供する。本鑄造製品は、自動車の動力伝達系列構成要素等の150℃以上の温度で動作する構造用部品のための要件を満たす。本発明の合金は、鑄造性及び適度なコストという有用でありかつ有益な特性を組合せて提供する。本合金から製造した鑄物は、一般的に動力伝達系列構成要素に要求される上述の温度及び環境条件に長時間さらされる間中、耐クリープ性及び耐食性を示す。

【0010】上述のように、一般に永久鑄型鑄造におけるように低圧で行おうとまたはダイカストにおけるように高圧で行おうと、かかる合金は鑄造作業における使用に適する。しかし本合金は、ダイカストか、または溶融マグネシウム合金をその液相線温度をかなり超える温度で金属鑄型(ダイ)中に導入し、冷却し、溶融体が凝固する時にスクイーピングかまたは圧力をかける同様の鑄造方法における使用に特に適している。そのような圧力鑄造法またはスキーズキャスト法を使用して、自動車及びトラックのエンジンブロック及びヘッド並びに

変速装置ケースのような、しばしば薄肉部分を有する複雑な形状の鋳物を製造する。

【0011】幾つかのそのような鋳物用途のために、適切な合金は、重量で、約3%~6%のアルミニウムと、約1.7%~3.3%のカルシウムと、鉄の含有量を制御するための、主要でない量（例えば0.35%まで）のマンガンと、最小量の通常存在する不純物の例えば鉄（<0.004%）、ニッケル（<0.001%）及び銅（<0.08%）と、残余のマグネシウムとを含む。各成分は、他の成分の含有量とは独立に、指定された範囲内で変化させてよい。少量のケイ素、例えば約0.35重量%まで、も適切に使用してよい。このマグネシウム、アルミニウム及びカルシウム合金の系列は、多くの高温構造用鋳物用途のための、铸造性、耐クリープ性、耐食性及びコストの要件を満足する。冶金学的マイクロ構造は、マグネシウムに富むマトリックス相及び（Mg, Al）₂Caの混入（entrained）相または結晶粒界相の存在を特徴とする。しかしながら、適切には約0.01%~0.2重量%、好ましくは0.05%~0.15%の比較的少量のストロンチウムを加えることは、特に使用温度150℃~175℃以上で合金の耐クリープ特性の大幅な改良を提供する。かかるMg-Al-Ca-Sr合金のこの特性によって、この組成の鋳物は、上述の温度に何百時間もさらされた後に有用性を保持できる。

【0012】本発明の他の目的と利点とは、後に続く詳細な説明からより明白になろう。後節において説明する図面を参照されたい。

【0013】

【実施例】約4%のアルミニウムと2%のミッシュメタルとを含む市販のマグネシウムダイカスト合金AE42は、自動変速装置の用途に適した耐クリープ性を有すると上記に説明した。より良好な耐クリープ性がエンジンブロックの用途及びその他同様なもののために必要なので、高温での圧縮応力保持（compressive stress retention）（CSR）試験においてAE42の冶金学的研究を行った。

【0014】耐クリープ性は、引張応力であろうとまたは圧縮応力であろうと、動力伝達系列構成要素にMg合金を使用するための主要な要件である。圧縮荷重下での耐クリープ性は、車両運転最中に鋳造体のボルトトルクと寸法安定性を維持するために必要である。機能的クリープ試験（functional creep test）を本発明の譲受人が開発しており、これはボルト止めた組立品中でマグネシウムフランジが経験するクランプ負荷をシミュレートする。Sieracki, E. G., Velazquez, J. J., and Kabri, K., "Compressive Stress Retention Characteristics of High Pressure Die Casting Magnesium Alloy S," SAE Technical Publication No. 960421 (1996)。

マグネシウム合金のCSR角形ブロック試料を、Mg試

料ブロック中の鋳造した穴を通してはめたねじ込み鋼ロッド上の座金とナットとの間に挟む。荷重を試料にかけるために、ボルトの端部でナットを締める。鋼ロッドの伸びを測定することで、クランプ負荷（圧縮応力）を決定できる。試料に所望の圧縮応力を加え、恒温槽中に750~1000時間まで置く。もちろん試料が荷重下で降伏する（すなわちクリープ現象を起こす）につれて、鋼ロッドはより短くなる。

【0015】AE42のダイカスト製のCSR試験片に関するマイクロ構造分析によって、圧縮応力保持における耐クリープ性と試験後のマイクロ構造との間の相関が明らかになった。ダイカスト製の試験片のマイクロ構造は、本質的にマグネシウム樹枝状晶及びAl₁₁E₃のラメラ樹枝状晶間相からなっていた。ラメラAl₁₁E₃相は、CSR試料のマイクロ構造において優位を占めていた。

【0016】150℃を超えると、耐クリープ性は劣化した。150℃を超えるAE42の耐クリープ性における破壊は、この合金のマイクロ構造における相変化を伴うことが示されている；具体的には、Al₁₁E₃の分解とAl₂E及びMg₁₇Al₁₂の形成である。Mg₁₇Al₁₂は低溶融温度相であり、市販の合金AZ91D、AM60、及びAM50中に存在し、こうした合金の不満足なクリープ挙動はこの相に起因すると考えられる。こうした結果は、Al₁₁E₃の熱安定性を高めることが、AE42の耐クリープ性を150℃を超える温度にまで拡大するための手段となるかもしれないことを示唆した。また、Al₁₁E₃型強化相も形成するより高価でない元素でAE42中の希土類元素を置き換えることによってより低コストの耐クリープ合金を開発する可能性も示唆された。

【0017】Al₁₁E₃型相は、Al-アルカリ土類（Ca、Sr、及びBa）化合物において報告されている。3種のアルカリ土類のうち、カルシウムはボンド当たりコスト基準で最も高価でない。これはまた、最も低い密度と原子量とを有し、その結果「Caの原子当りのコスト」はSrまたはBaのものよりもかなり低い。こうした理由で、この研究のためにCaを選択した。析出物を変更し合金をさらに改良するために、ストロンチウムとケイ素とを、この研究において可能な第4の元素添加として含めた。

【0018】以前の研究では、CaはMg-Al合金に耐クリープ性を与えると報告されているが、また、生成した合金は鋳造が困難であることも報告されており、というのは鋳物はダイに融着（stick）し、高温割れする傾向があるからである。幾人かの研究者はダイ融着と高温割れとを防ぐために、Caレベルを0.5%未満に制限した。こうした鋳造の問題はまた、亜鉛を加えることによって低減されたが、生成した合金は、150℃まででしか満足な耐クリープ性を実現しなかった。

【0019】従来技術の合金の欠陥を解決するため、マ

グネシウム-アルミニウム-カルシウム基合金の群を作製した。

実験手順

組成の範囲と溶融体の作製

合金をコールドチャンバダイカストで铸造した。铸造した組成物を表1に示す。合金化において使用した金属は、AM50、Mg、Al、Ca、Sr (Sr10-A*

*1として)、及びSi (約1%のSiを含むAS41合金として)だった。歩留りは95%を超えた。表には報告していないが、各合金はまた、約0.3重量%までのマンガン、並びに非常に少量の鉄、ニッケル及び銅を含んだ。

【0020】

【表1】

表1-マグネシウム合金の組成 (重量%)

合金	名称	化学組成 (wt%)			
		Al	Ca	Si	Sr
A	AM50	4.7	-	-	-
B	AC52	4.5	1.9	-	-
C	AC53	4.5	3.0	-	-
D	AC53+0.3%Si	4.5	2.9	0.26	-
E	AC53+0.3%Si+0.1%Sr	5.4	2.9	0.27	0.11
F	AC53+0.3%Si+0.15%Sr	5.7	3.0	0.28	0.15
G	AC53+0.03%Sr	4.7	3.1	-	0.03
H	AC53+0.07%Sr	5.0	3.1	-	0.07
I	AC53+0.15%Sr	5.7	3.1	-	0.15
K	AC52+0.1Sr	4.5	1.9	-	0.1
L	AC62+0.2Sr	6.0	2.1	-	0.2

【0021】溶融及び合金化は、SF₆カバースをを用いて行った。

ダイ設計及び铸造条件

上記の新規で従来铸造されていない合金のために制作した第1のダイ鑄ぐるみは、4つのキャビティを含んだ：直径12mmの1つの引張用の棒、直径6mmの1つの引張用の棒、2つのそれぞれ12及び16mm厚さで3.8mmの角形の圧縮応力保持 (CSR) 用のクーボンである。最初は鑄型に充填するのが困難だった。両方の引張用の棒のキャビティは、ボロシティ及び湯回り不良を示した。湯口系への変更を行ったが、充填は改良しなかった。CSR用クーボン及び少数の6mmの引張用の棒のみが試験に適していた。加えて鑄造手順は、試料中に大きな介在物を生じた。

【0022】第2の組のダイカスト実験の前に、ダイ鑄ぐるみを修正した。特に、引張用の棒にエンドゲートを用い (end-gated)、6mm厚さのCSR用クーボンは系 ※

※から成形した (blocked out of the system)。こうした変更を行って、鑄物の健全性を改良した。異なるダイカストユニット (700トンLester装置) を用い、これはより良好に計装されており (QPC Princeダイ温度制御)、鑄造条件をより良好に制御した。溶融温度を1250°F (677°C) プラス/マイナス5°Fで制御し、ダイ表面温度は約660°F (350°C) に維持した。鑄ぐるみの設計、鑄造条件及び手順の変更によって、良好な鑄物が得られた。この研究において報告する特性は、第2の群の鑄造した試料について測定したものである。

【0023】第3の組の鑄造の試みにおいて、下記に示すマグネシウム合金を使用してノート型コンピュータのケースを鑄造した：

【0024】

【表2】

表2-鑄造性の研究で使用したマグネシウム合金の組成 (wt%)

合金	Al	Ca	Sr	Mn	Fe	Ni	Cu
*AM50	4.4	<0.01	<0.0005	0.25	<0.002	<0.002	<0.003
*AC51	4.6	0.87	<0.0005	0.28	0.002	<0.002	<0.003
*AC52	4.5	1.7	0.0006	0.30	0.002	<0.002	<0.003
*AC53	4.4	2.6	0.0008	0.30	0.002	<0.002	<0.003
*AC53+0.1Sr	5.2	2.6	0.09	0.29	0.004	<0.002	<0.003
*AC63+0.2Sr	5.9	2.5	0.17	0.29	0.005	<0.002	<0.003

【0025】こうした組成物 (表1の合金と区別するために、各合金の前に*で識別した合金) を、前のように溶融体中で合金化した。ノート型コンピュータのケースをアルミニウム用に設計したが、幾分修正してAZ91Dを鑄造した。部品設計もダイ中の湯口及び湯道系の設

計もさらに変更することとはせずに、溶融温度1250°F (677°C) と1290°F (699°C) の間でケースを合金から鑄造した。

試験片の分析

誘導結合プラズマ/原子吸光分光法 (ICP/AES)

を使用して、試料の化学的性質を各铸件組成物に関して測定した。X線回折(XRD)を使用して、ミクロ構造における相を同定した。 α -Mgの格子定数と重量%とをリートベルト法を使用して計算した。追加のミクロ構造分析は、エネルギー分散型分光法及び電子線回折を用いた分析電子顕微鏡法(AEM)を使用して行った。AEM用の試料はイオンミリングによって作製した。

クリープ試験

クリープ強度は、特定の時間と所定の温度とにおいて特定の量のクリープを生じるのに必要な応力である。これは、長時間における限定されたクリープ変形のために、材料の耐荷重能力(load-carrying ability)を評価するために設計技術者がしばしば必要とするクリープパラメータである。一般的な方法として、100時間と所定の温度とにおいて0.1%の全クリープ伸び(total creep extension)を生じる応力として、クリープ強度を報告する。本発明のマグネシウム合金に関し、これと他のクリープデータを下記に報告する。

【0026】引張クリープ試験を150°C、175°C、及び200°Cで行った。各試験用の試料は、X線検査によって決定した铸造品質に基づいて選択した。ねじ山を直径6mmの引張用の棒のグリップ領域内に機械加工して、引張用の棒を試験用取付具中に保持できるようにした。引張クリープ試験を一定荷重、一定温度条件下で行った。100hの間、試験温度における全クリープ伸びを記録し、クリープ曲線の第一次及び第二次領域も記録した。

【0027】圧縮クリープを、150°C及び175°Cにおける圧縮応力保持(CSR)測定によって特徴付けした。CSRは、合金のボルト荷重保持性能をシミュレートするもので、動力伝達系列構成要素にボルト止めした部品の完全性に関する、動力伝達系列構成要素の臨界機能試験である。

腐食挙動

数種類かの金属系に関する10年の腐食への露出に相当するものをシミュレートするための、周期的条件(塩溶

液、様々な温度、湿度、及び周囲環境)の組合せを用いた加速実験室腐食試験(General Motors試験GM 9540P)を使用して、CSR試料を評価した。この試験は、ACX合金とAZ91Dの腐食挙動を比較する基礎として役立つと思われると結論付けられた。

铸造性の等級付け

铸件を目視及びX線によって検査した。幾つかの部品の薄片を作って、高温割れ対低温割れ等の欠陥型を確認した。存在した各欠陥には、0(最も重い)から5(欠陥が無い)の範囲にわたる重大度のレベルを与えた。結果及び検討

引張クリープ挙動

図1は、合金AC52に関して、一定荷重及び一定温度の試験から得られた典型的なクリープひずみ対時間曲線である。図1に示すように、全クリープ伸び(ϵ_t)は、一定荷重下で所定の温度における特定の時間の間の材料の全時間依存性ひずみ(クリープひずみ)の尺度となるもので、マグネシウム合金に関するクリープ特性を報告するために文献において最も頻繁に使用されるパラメータである。図1はまた、AC52合金が、大部分の他の金属及び合金のように、クリープの2つの段階、すなわち第一次または遷移クリープ及び第二次または定常クリープを呈することを示す。かかる合金に関する第一次及び第二次クリープひずみ(それぞれ ϵ_1 及び ϵ_2)は以下の式によって説明できる:

$$\epsilon_1 = a t^b$$

$$\epsilon_2 = c + d t$$

式中、 t は時間であり、 a 、 b 、 c 及び d は定数である。これらの4つの定数の中で、 d は第二次クリープ速度を表わし、クリープ曲線から得られる最も重要な設計パラメータである。 ϵ_1 及び d のデータの両方を、以下の表3においてかかる合金に関して報告する。表4は、175°Cにおける引張クリープ強度を報告する。

【0028】

【表3】

表3-全クリープ伸び及び第二次クリープ速度のデータ

合金	名称	全クリープ伸び ϵ_t (%)			第二次クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ ($\times 10^{-12}$ s $^{-1}$)		
		150°C	175°C	200°C	150°C	175°C	200°C
		12 ksi	10 ksi	8 ksi	12 ksi	10 ksi	8 ksi
A	AE42	0.11	0.12	-	9.85	14.52	-
B	AC52	0.05	0.06	0.26	4.86	6.95	34.30
C	AC53	0.07	0.09	0.28	6.94	8.64	56.40
D	AC53+0.3Si	0.06	0.07	0.25	6.94	13.88	33.28
E	AC53+0.3Si+0.1Sr	0.03	0.07	0.18	4.63	6.94	22.24
F	AC53+0.3Si+0.15Sr	0.05	0.06	0.14	7.29	9.90	18.90
G	AC53+0.03Sr	0.06	0.08	0.28	9.26	12.35	54.49
H	AC53+0.07Sr	0.05	0.06	0.20	5.79	9.26	18.53
I	AC53+0.15Sr	0.04	0.08	0.16	3.70	5.56	11.11
K	AC52+0.1Sr	0.04	0.05	0.21	6.94	7.50	28.64
L	AC62+0.2Sr	0.06	0.08	0.19	7.28	10.42	34.72

【0029】

* * 【表4】

表4-175°Cにおけるクリープ強さ

(100時間の間に0.1%のクリープひずみを生じるための応力)

合金	AZ91D	AS41	AS21	AE42	AC52	AC53	合金E	合金I	AA380
ksi	1.4	1.9	4.6	7.2	10.8	10.6	11.9	11.9	13.4

【0030】上記の両方の表で分かるように、AE42及びAS合金と比較すると、各ACX合金は引張クリープ強度が高められていた。新しい合金は各々、150°CでAE42よりも少なくとも20%大きいクリープ強度を有した。この温度におけるAE42の0.1%クリープ強度は、9.4ksiである；すなわち荷重9.4ksi、150°CでのAE42の全クリープ伸びは、100hrの間に0.1%未満になる。12ksiにおいて(28%大きい荷重)、ACX合金のクリープひずみは平均で0.05%であり、AE42試験片のものの半分未満である。175°Cでは、ACX合金はAE42よりもほぼ50%良好である。このクリープデータは、約0.15%を超えるSrを用いたマイクロアロイングはさらに耐クリープを改良するが、その効果は非常に小さいということを示している。Siに関して得られた限定されたデータは、著しい効果を示していない。

圧縮クリープ挙動

上述のように、耐圧縮クリープ性(compressive creep resistance)は、ブロック材料に関する重要な基準であり、というのはこれは、組み立てたエンジン中にボルトがどのくらいしっかり残っているかの尺度だからである。圧縮応力保持(CSR)によって測定したところ、ACX合金はAE42よりもはるかに良好である(図2及び3を参照されたい)。これらの図においては、CSRは、ボルト止めた試料中に残る荷重のパーセント(伸び)として提示され、示された温度における最大7

50hrまでの露出時間の関数である。AZ91D及びアルミニウムA380に関して以前に発表されたCSR挙動を、比較のために図に含ませてある。

【0031】150°C、750時間で、AE42は初期荷重の58%を保持し、一方、ACX合金のCSRは68%~82%の範囲にわたり、全てAE42より良好だった。175°Cで、AE42のCSRはかなり下がって40%になった。これは、 $Al_{11}Fe_3$ の分解とそれに続く $Mg_{17}Al_{12}$ の形成が原因である。ACX合金は温度の上昇によって同じ劣化を示さない。これは、150°Cで保持したものとほぼ同量の荷重を保持し、65%対72%だった。引張クリープの結果の場合のように、Srを加えることは耐クリープ性をさらに改良するようだが、その効果はCSR結果においてははるかにより明らかである。実際、SrマイクロアロイングしたAC53試料は、市販のアルミニウム casting 合金A380とほとんど同程度に良く機能した。

【0032】図4は、砂型鑄造した際及びダイカストで鑄造した際の、AC53合金に関する、750時間の間のCSR試験の結果を要約する。また要約するのは、永久鑄型内で鑄造したAC53+0.5Si合金に関するCSRデータ、並びにダイカストで鑄造した際のAC53+0.3Si+0.1Sr合金に関するデータである。こうした結果は、砂型鑄造または永久鑄型鑄造法によって作製されたACX合金は、ダイカストした合金のものと同様の耐クリープ性を有することを示唆する。

腐食挙動

ACX合金は、エンジン及び変速装置用途に使用するための優れた耐クリープ性を有する。他の主要な性能に関する懸念は、その腐食挙動である。かかるACX合金を、10年相当の加速腐食試験における基準としてのA*

*Z91Dと本明細書において比較した。データを以下の表5に要約する。

【0033】

【表5】

表5-周期的塩水噴霧腐食試験におけるマグネシウム試験クーボンのパーセント重量損失

合金組成物	(%損失)
AZ91D	0.4
AM50	0.7
AC52	1.5
AC53	2.1
AC53 + 0.3 Si	1.6
AC53 + 0.3 Si + 0.10 Sr	1.0
AC53 + 0.3 Si + 0.14 Sr	1.0
AC53 + 0.02 Sr	0.8
AC53 + 0.05 Sr	0.6
AC53 + 0.10 Sr	0.5

【0034】表5によると、Srを用いてマイクロアロイングしたACX合金はAZ91Dと同程度に良く機能することが示される。2つの独立した試験系列にわたって、AZ91Dでは平均で0.5%の重量損失だった。AM50はAZ91Dとほぼ同程度に良く機能した。Xが0.05%~0.1%の範囲のSrであるようなACX合金も、このレベルの耐食性を実現した。データによると、Srレベルを上げることで耐食性を改良したことで、Siは有害であるらしいことが示される。個々の結果によりばらつきがあったので、2%対3%のCaの影響は明白ではない。各系列において報告された各々の値は、概して3つの試料の平均だった。

【0035】腐食試験における他のデータは、Mgの腐食速度に鉄含有量が及ぼす影響について得た教訓を再確認するものである。鉄は、Ni及びCuのように、AZ及びAM合金の腐食速度をかなり増大させる。マグネシウムの腐食を最小にする鍵は、鉄、ニッケル、及び銅の存在を最小にすることである。

マイクロ構造及び鋳物の特徴付け

この研究の初期の段階においては、Mg-Al-Ca三元体(ternary)をマイクロ構造の特徴に関して調査するために、溶融体にCaを連続的に加えた後に、Mg-4%Al溶融体からピン試料を引き抜いた。ピン試料を集めるために、溶融体から直径5mmのガラス管の中へ真空吸引した。Caが1%未満の場合、XRD図形において α -Mgのみを同定した。Caが1%及び1%を超える場合、第2の相であるMg₂Caも同定し、その量は、溶融体中のCaレベルが上昇するにつれて増大した。観察された格子定数の移動は、相中のMg位置上のAlの置換、すなわち(Mg, Al)₂Caと矛盾しない。溶融体のCa含有量が増大するにつれて、格子定数はより低い置換の方向、すなわち相中でよりAlが少ない方向に移動した。しかしながら、同時にこの相の量は、ゼロ

からはほぼ20%に増大した。これは、第一次MgからMg-Al-Ca三元体へのAlの移動を生じると考えられる。

【0036】対応して、Ca含有量が増大して α -Mgの量が100%から80%に低下するにつれて、Mg相もその格子定数が変化し、このことは、この相における溶液からのAlの除去に対応した。

【0037】新しい金属間相である(Mg, Al)₂Caは、比較的に高い融点(715℃)を有し、良好な熱安定性を示す。これは、マグネシウムマトリックスと同じ結晶構造(六方晶)とMg/(Mg, Al)₂Ca界面における小さな格子不整合(3%~7%)とを有し、整合な界面を生じる。(Mg, Al)₂Caの熱安定性と界面整合性との両方は、マグネシウム結晶粒界におけるピンニング効果(pinning effect)を与え、それによって合金の耐クリープ性を改良する。

【0038】他の相は同定されず、Al, Ca及びMg₁₇Al₁₂の証拠は検出されなかった。しかしながらこうした結果は、上述のように、ダイカストの凝固速度をシミュレートするためにのみ使用されたピン試料の分析に基づくものである。ダイカストしたAC53のそれに続くAEM分析によって、合金の共晶領域における三元ラメラが明確に明らかになった。こうしたラメラは六方晶系Mg₂Ca相構造を有し、そのMg原子の約半分がAlで置き換えられていた。従ってAl, Caは検出されず、同時にMg₁₇Al₁₂も検出されなかった。このことと α -Mg中にAl固溶体の無いこととによって示されるのは、Caは合金からAlを機能的に除去するその役割をなお果たし、Mg₁₇Al₁₂の形成を防いでおり、それによって改良された耐クリープ性の原因となるということである。

鋳造性及び鋳造品質

本発明のACX合金は、優れた耐クリープ性、耐食性、

及び引張特性を有する。これは希土類元素を必要としないので、こうした合金はAZ91Dよりも高価ではないと見積もられる。鑄造性は追加の要件である。

【0039】現在までのところ、ACX合金を用いたダイカスト実験においては、優れた鑄造性が示された。研究は、小さな単純な部品、例えば引張用の棒及び圧縮応力保持試料の鑄造に限定されているが、こうした鑄物によって、ダイ融着、高温割れ、及び流動性（ダイの薄い部分を充填する能力の尺度）等の鑄造性パラメータの評価が可能になる。ダイ融着は、Caが低い合金組成物に限定されており、Caレベルが2%を超えた場合には起きなかった。小さな試料によってさえも、高温割れがあれば部品の表面状態によって示されただろう。全ての試料は平滑な表面を示し、割れの証拠は示されなかった。時々中心線のポロシティが引張用の棒において検出されたが、これは、ダイ温度を上昇することで除去した。それ以外の点では鑄物は概して健全だった。

【0040】コンピュータケース用ダイ内での合金の鑄造性に関して、幾つかの欠陥型が確認された。欠陥の多くは、部品設計の変更、湯口及び湯道系の設計の変更、または鑄造パラメータの変更によって除去されると思われるが、こうした因子を全て一定に保持して、合金組成が鑄造性に及ぼす影響のみを評価した。図5～7によると、欠陥重大度は一般に組成に敏感であることが示される。特に、湯境、鑄物表面の汚染（staining）、高温割れ、ダイ融着及びダイへの鑄物の焼き付き（soldering）は全て、1%のCaをAM50に加えた場合にはより重くなる。もちろんAM50は、良質なダイカストまたは永久鑄型鑄造合金として認められている合金である。しかし、Caレベルを～2%に上げた場合に欠陥は減少する。こうした結果は、引張及びクリープ試験片のみを鑄造した先の鑄造の試みと一致していた。湯回り不良及び収縮の場合には、Caを用いた合金化（Srを用いるかまたは用いずに）の効果はより小さい。Caの最適レベルは約2%である。このレベルはまた耐クリープ性及び耐食性に関しても最適である。Srは耐クリープ性及び耐食性に関して有益なことが示されているが、鑄物欠陥に及ぼすその影響はごくわずかである。

【0041】こうした実験に基づいて、小さな部品に関するこうした合金の鑄造性は優れており、少なくともA

Z91Dのものと同程度に良好であると、また、薄肉部品であるノート型コンピュータのケースに関しては、合金の鑄造性はAM50のものとはほぼ同じであると結論付けられた。AZ91Dはノート型の鑄造の試みにおいて鑄造しなかったが、供給業者の従来の経験では、ケースはAZ91Dを用いて成功裏に鑄造できたことが示されている。

【0042】本発明を幾つかの特定の実施例に関して説明してきたが、当業者であれば他の形態を容易に適合させることができることは了解できよう。従って本発明の範囲は、請求の範囲によってのみ限定されるとみなすべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】150℃、175℃及び200℃の一定温度で、それぞれ12ksi、10ksi及び8ksiの一定荷重下での、マグネシウム-アルミニウム（5%）-カルシウム（2%）合金に関するクリープひずみ曲線のグラフである。

【図2】ダイカストした市販のアルミニウム合金380、市販のマグネシウム合金AE42及びAZ91D並びに本発明の様々なACX合金の、150℃で750時間までの時間の間の圧縮応力保持のグラフである。

【図3】ダイカストした市販のアルミニウム合金380、市販のマグネシウム合金AE42及びAZ91D並びに本発明の様々なACX合金の、175℃で750時間までの時間の間の圧縮応力保持のグラフである。

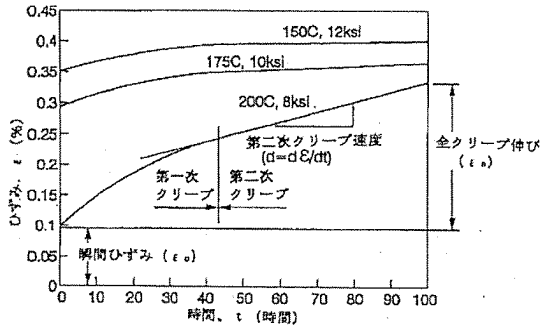
【図4】様々な鑄造したACX合金の、150℃及び175℃で750時間の間の圧縮応力保持のブロックグラフである。

【図5】非常に良好な鑄造特性を有するとみなされている市販のマグネシウム合金であるAM50、AC51合金及び様々なACX合金に関する鑄造性の等級付け（湯回り不良、湯境及び汚染に関して）のブロックグラフである。

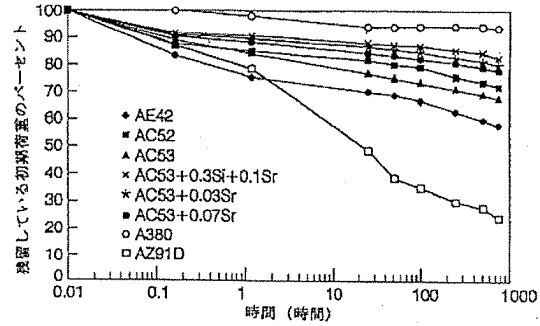
【図6】AM50合金、AC51合金及び様々なACX合金に関する鑄造性の等級付け（収縮及び割れに関して）のブロックグラフである。

【図7】AM50合金、AC51合金及び様々なACX合金に関する鑄造性の等級付け（融着及び焼き付きに関して）のブロックグラフである。

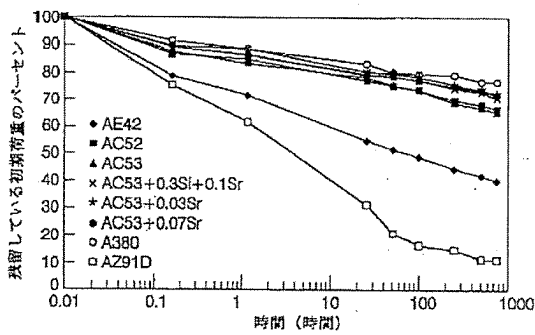
【図1】



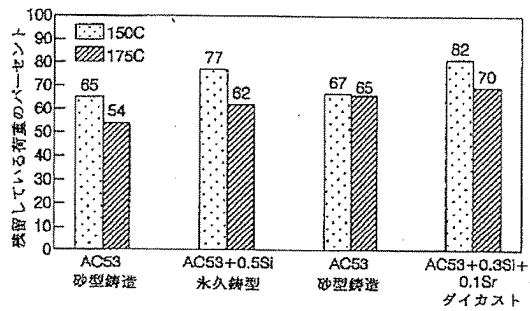
【図2】



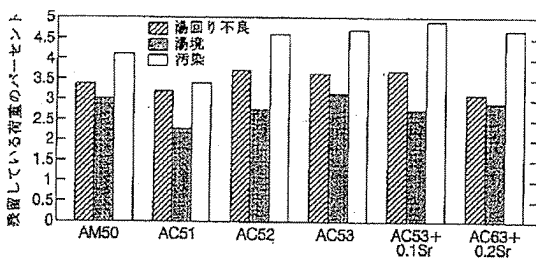
【図3】



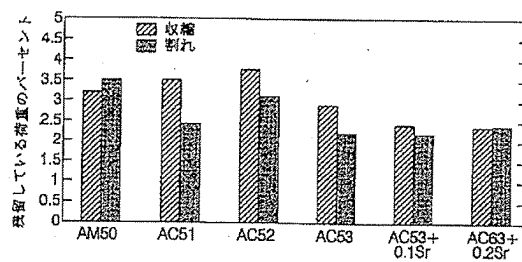
【図4】



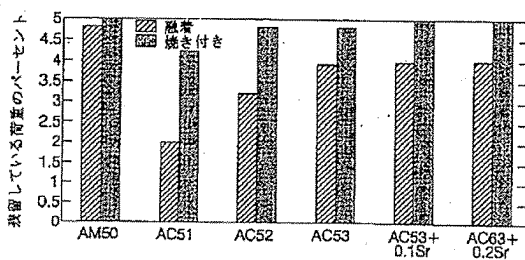
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴァディム・レズヘツ
アメリカ合衆国ミシガン州48328, ウォー
ターフォード, ロスデイル 1440

(72)発明者 アイファ・エイ・ルオ
アメリカ合衆国ミシガン州48307, ロチェ
スター・ヒルズ, ウッドサイド・コート
278

(72)発明者 バサント・エル・ティワリ
アメリカ合衆国ミシガン州48310, スター
リング・ハイツ, ドビン・ドライブ 3464